

<p>2000-595052/57 A41 E17 H04 INST ANGEWANDTE CHEM BERLIN- ADLERSHOF EV 1999.02.26 1999-1010145(+1999DE-1010145) (2000.08.31) C07C 47/048, B01J 23/22 Gas-phase production of formaldehyde by direct oxidation of methane uses an improved vanadium-promoted mesoporous silicon dioxide catalyst to increase the space-time yield C2000-177883 Addnl. Data: BERNDT H, LUECKE B, EVERT S, MARTIN A, SCHREIER E, KOSSLICK H, WOLF G</p>	<p>A(1-E9) E(10-D1C) H(4-E, 4-F2E) N(1-D3, 3-C1)</p>
<p>NOVELTY Gas-phase production of formaldehyde from methane is effected by reacting methane and oxygen at CH₄:O₂ ratio 12.5-5 at 580-680°C, 100-300 kpa and 90000-300000 l/kg_{cat} using a mesoporous SiO₂ catalyst having specific surface area SBET above 500 m²/g and promoted with a highly-dispersed oxidic species of 4- or 5-valent vanadium.</p> <p>USE Formaldehyde is an intermediate in the chemical industry.</p>	<p>ADVANTAGE Optimal use of the improved catalyst to increase the space-time yield is achieved</p> <p>EXAMPLE A catalyst which could be used in the form of 50 mg chips (0.15 ml) + quartz chips (0.15 ml) together with a feed of 7.9 l/hour CH₄ and 7 l/hour air at 623°C/normal pressure to give an HCHO space-time yield of 1.90 kg/kg_{cat}·hour with about 22 mol.% selectivity had SBET = 680 m²/g, cumulative pore volume = 0.64 cm³/g and pore size distribution maximum at about 3 nm. The catalyst was obtained by treating Si-MCM-41 (8.4 g) with a solution of VO(C₂O₄)₅H₂O (1.13 g) in water (150 ml) and calcining at 600°C to give a V content of 2.5 wt.% and a VIV/VV value of 0.31.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Organic Chemistry - Preferred Catalyst: The catalyst has a uniform pore system with an SBET above 650 m²/g and is promoted with a 1.5-4 wt.% V loading. The catalysts are typically of the Si-MCM-41 or -DE 19910145-A+</p>

48 type.

Preferred Reaction: The gas composition, pressure and temperature are adjusted to allow only up to 70% of the O_2 in the gas mixture feed to be consumed. The space-time yield is further increased by adding up to 40 (especially up to 15) volume % steam to the feed.
(4pp1958DwgNo.0/0)

DE 19910145-A



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 10 145 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 47/048
B 01 J 23/22
// (B01J 23/22,
101:42)

②① Aktenzeichen: 199 10 145.0
②② Anmeldetag: 26. 2. 1999
④③ Offenlegungstag: 31. 8. 2000

DE 199 10 145 A 1

⑦① Anmelder:
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof
e.V., 12489 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:
Walter und Kollegen, 10367 Berlin

⑦② Erfinder:
Berndt, Heinz, Dr., 12623 Berlin, DE; Lücke,
Bernhard, Prof. Dr., 10179 Berlin, DE; Evert, Sigrid,
Dr., 15806 Zossen, DE; Martin, Andreas, Dr., 12169
Berlin, DE; Schreier, Ellen, 12526 Berlin, DE;
Kosslick, Hendrick, Dr., 10435 Berlin, DE; Wolf,
Gert-Ulrich, 15827 Blankenfelde, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methan in der Gasphase

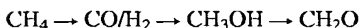
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Methanherstellung aus Formaldehyd in der Gasphase. Erfindungsaufgabe ist der Einsatz verbesserter Katalysatoren und Optimierung ihrer Anwendung zur Erhöhung der Raumzeitausbeuten bei der Direktoxidation von Methan zu Formaldehyd. Erfindungsgemäß wird Methan mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators bei Belastungen von 90000 bis 300000 l/kg Katalysator und Stunde umgesetzt, wobei der Katalysator ein mesoporöses Siliziumdioxid mit einer spezifischen BET-Oberfläche von $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ist, der mit hochdispersen oxidischen Spezies des 4- und 5-wertigen Vanadiums promotiert ist.

DE 199 10 145 A 1

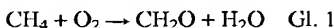
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein heterogen-katalytisches Verfahren zur Umsetzung von Methan mit Sauerstoff zu Formaldehyd in der Gasphase unter Anwendung von Vanadium-haltigen Katalysatoren auf Basis von mesoporösen SiO_2 -Trägern, mit dem hohe Raumzeitausbeuten an Formaldehyd erzielt werden können.

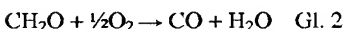
Formaldehyd ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie, das konventionell schrittweise aus Methan in großem Umfang über die Erzeugung von Synthesegas, dessen Umsetzung zu Methanol und anschließende Oxidation oder oxidative Dehydrierung des Methanols erzeugt wird.



Durch Einsparung von Prozeßschritten in einer direkten Umwandlung des Methans in Formaldehyd mittels katalytischer Partialoxidation entsprechend Gl. 1 ist eine Verringerung des Gesamtaufwandes und damit ein wirtschaftlicher Vorteil zu erwarten.



Entwicklung und Stand der heterogen-katalytischen Partialoxidation von Methan zu Formaldehyd wurden kürzlich von Herman et al. in einer Arbeit in *Catalysis Today* 37 (1997) 1 dargestellt. Gegenwärtig gibt es kein technisches Verfahren zur direkten Umsetzung von Methan in Formaldehyd. Die Ursache dafür besteht darin, daß bei dieser Reaktion beim einmaligen Durchgang des Feeds durch den Reaktor nur sehr geringe Ausbeuten erzielt werden können, da nur bei sehr geringen Umsätzen eine befriedigende Selektivität erreicht werden kann. Nur bei Anwendung sehr kurzer Verweilzeiten, d. h. hoher Raumgeschwindigkeiten, kann die konsekutive Umwandlung des Formaldehyds zu Kohlenoxiden gemäß Gl. 2 und Gl. 3 eingeschränkt werden.



Gegenwärtig gibt es zwei unterschiedliche Trends zur Verbesserung des Prozesses. Zum einen kann eine Ausbeuteerhöhung durch mehrfache Rückführung des nicht umgesetzten Feeds erzielt werden [Parmaliana et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 551].

Zum anderen wird eine Erhöhung der Raumzeitausbeuten angestrebt [Herman et al., *Catalysis Today* 37 (1997) 1]. Die hier vorgestellte Erfindung entspricht dem zuletzt genannten Trend.

Für die Erzielung hoher Raumzeitausbeuten haben sich in Laborversuchen bisher als beste Katalysatoren mit MoO_x - bzw. VO_x -Spezies promotierte Kieselgele bewährt. Koranne et al. [*J. Catal.* 148 (1994) 514] berichteten über Raumzeitausbeuten an Formaldehyd von bis zu 1000 g/kg · h, Herman et al. [*Catalysis Today* 37 (1997) 1] konnten mit Raumzeitausbeuten von 1280 g/kg · h die bisher besten Ergebnisse erzielen. Als geeignete Trägermaterialien für die Herstellung der Katalysatoren wurden dabei konventionelle SiO_2 -Materialien eingesetzt wie Cab-O-Sil® EH-5 mit spezifischen Oberflächen (S_{BET}) bis zu 400 m²/g und einer breiten Porengrößenverteilung, die sich bis in den Bereich von Mikroporen ($d < 2$ nm) erstreckt. Mikroporen führen jedoch zu relativ langen Verweilzeiten des gewünschten Produktes im Katalysator, was die Weiteroxidation zu Kohlenoxiden entsprechend Gl. 2 und Gl. 3 begünstigt.

In *Nature*, Band 359 (1992; Seiten 710–712) wurden erstmals strukturell geordnete mesoporöse Silikate und Alumosilikate beschrieben und als "M41S family" bezeichnet, darunter Materialien die unter der Bezeichnung MCM-41 und MCM-48 Eingang in die Literatur gefunden haben und deren Herstellung in USP 5,098,684 und USP 5,102,643/(Mobil Oil Corp.) geschützt wird. Beide Materialien haben uniforme Porensysteme mit Porendurchmessern von 2 bis zu 4 nm und spezifische Oberflächen (S_{BET}) bis über 1000 m²/g. Während MCM-41 ein eindimensionales Porensystem aus parallelen röhrenförmigen Kanälen hat, besteht das dreidimensionale Porensystem des MCM-48 aus 2 unabhängigen, dreidimensionalen Röhrensystemen. Solche Materialien sollen gemäß der Mobil-Patente als Katalysatoren oder Komponenten von Katalysatoren für katalytische Umsetzungen großer Kohlenwasserstoff Moleküle in der Erdölverarbeitung, wie z. B. Cracken und Hydrocracken und Hydrodesulfurierungen, oder acid-katalysierte Reaktionen (Isomerisierungen/Alkylierungen) großer Reaktanten geeignet sein.

Kürzlich wurden mesoporöse oxidische Materialien bekannt mit Porendurchmesser von über 3 nm bis zu 50 nm, deren Applikation als Katalysatoren oder Komponenten von Katalysatoren in den Patentanmeldungen DE 196 39 016 A1 sowie DE 196 24 862 und DE 94-44 07 326 (BASF) beansprucht wird. Diese Materialien haben aber kein uniformes mesoporöses Porensystem und ein wesentlicher Teil ihrer Oberfläche, an der Aktivkomponenten verankert werden können, befindet sich wie bei konventionellen SiO_2 -Trägermaterialien in Mikroporen.

In einem kürzlich erschienen Aufsatz wird in *Angew. Chem.* 38 (1999), 58 ein aktueller Überblick über bisherige Anwendungen strukturell geordneter mesoporöser Materialien gegeben. Als Anwendungen im Bereich der Oxidationskatalyse sind im wesentlichen Flüssigphasenreaktionen an Ti- und V-haltigen Systemen bekannt, in denen Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide als Oxidationsmittel für Epoxidierungen und Hydroxylierungen eingesetzt werden. In Gasphasenoxidationen wurden solche Katalysatoren bisher nur für aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol) erprobt [Centi et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 893], nicht für die Sauerstoff-Funktionalisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, durch verbesserte Katalysatoren und Optimierung ihrer Anwendung zu einer Erhöhung der Raumzeitausbeuten bei der heterogen-katalytischen Oxidation von Methan zu Formaldehyd mittels Luftsauerstoff zu gelangen.

Es wurde gefunden, daß durch Promotierung von SiO_2 -Materialien vom Typ Si-MCM-41 und Si-MCM-48 mit oxidischen Vanadiumspezies Katalysatoren erhalten werden können, an denen Methan mittels Luftsauerstoff mit Raumzeitausbeuten von mindestens 1800 g/kg · h zu Formaldehyd umgesetzt werden kann.

Die Promotierung der mesoporösen Silikate mit VO_x -Spezies kann durch übliche Methoden wie Adsorption/Impregnieren von Salzen des 4-wertigen oder 5-wertigen Vanadiums aus wäßrigen Lösungen, Beladung mit organischer Vanadiumverbindungen aus organischen Lösungsmitteln oder durch "chemical vapor deposition", wie z. B. mit VOCl_3 , erfolgen. In Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Vanadiumverbindung erfolgt eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 550°C unter Inertgas oder Luft zur Überführung der geträgerten Vanadiumverbindungen in hochdisperse Vanadiumoxidspezies. Die so hergestellten Katalysatoren sind gekennzeichnet durch thermisch sehr stabile hohe spezifische Oberflächen ($S_{\text{BET}} > 500$ m²/g) bei einer engen Porengrößenverteilung mit Maxima im Be-

reich von 2 bis 4 nm Porendurchmesser und Vanadiumbeladungen bis zu 5 Masse% V, wobei neben oxidischen Spezies des 5-wertigen Vanadiums auch solche des 4-wertiges Vanadiums vorliegen. Qualitativ konnten isolierte V(IV)-Spezies und miteinander in Wechselwirkung stehende V(IV)-Spezies mittels ESR beobachtet und deren Konzentration quantitativ durch potentiometrische Titration bestimmt werden. Hierfür wurde eine Methode angewendet, die von M. Niwa und Y. Murakami [J. Catal. 76 (1982) 9] eingeführt worden ist und hier dahingehend modifiziert wurde, daß anstelle einer KMnO_4 -Maßlösung eine $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Maßlösung für die Bestimmung des V^{IV} -Anteils verwendet wurde.

Das Verhältnis von $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Spezies wurde teilweise auch mit der Methode der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) bestimmt. Die Katalysatorprobe wurde dabei in einem Strom von 5% H_2 in Argon mit 10 K/min von Raumtemperatur bis 900°C aufgeheizt und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors wurde der Wasserstoffverbrauch für die Reduktion von V^{V} bzw. V^{IV} zu V^{III} erfaßt. Aus dem Verbrauch und dem durch chemische Analyse (ICP-OES) bestimmten V-Gehalt kann der V^{IV} - und V^{V} -Gehalt berechnet werden.

Für das Anfahren der Katalysatoren zur katalytischen Reaktion hat sich ein Konditionieren unter Reaktionsfeed als vorteilhaft erwiesen, bei dem es wahrscheinlich zu einer Optimierung des Valenzzustandes der VO_x -Spezies, d. h. zu einem optimalen Anteil von 4- und 5-wertigem Vanadium, kommt. Dies geschieht, indem der Katalysator zunächst unter Feed (CH_4/Luft -Gemisch) bis auf 600°C aufgeheizt wird und 1 h bei dieser Temperatur gehalten wird, bevor dann die Temperatur in den für die Reaktion optimalen Temperaturbereich angehoben wird. Die Konditionierung spiegelt sich in einer Farbänderung von Gelb für den präparierten Katalysator nach Grün für den Katalysator nach seiner Testung wieder.

Die Leistung der Katalysatoren wurde in einem Durchflußreaktor aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 10 mm und Katalysatormengen bis zu 100 mg in einer konventionellen Katalysatortestanlage (RIG 100 von ISRI/USA) geprüft. Der Katalysator wurde dabei in Form von Körnern von 0,8–1,25 mm Durchmesser eingesetzt und z. T. mit einem gleichen Volumen an Quarzsplitt der gleichen Körnung verdünnt. Das gebildete Formaldehyd wurde aus dem Produktstrom mit H_2O ausgewaschen (Produktsammlung jeweils über 1 h) und sowohl mittels off line-Kapillargaschromatographie als auch durch iodometrische Titration [J. Walker, Formaldehyde, ACS, Monograph Series, 1953, New York, p. 385] quantitativ bestimmt, wobei gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Es wurde gefunden, daß an diesen Katalysatoren die Raumzeitausbeuten in einem breiten Belastungsintervall (GHSV bis zu 300000 $\text{l/kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}$) nahezu linear zunehmen, wobei der prozentuale Methanumsatz oberhalb 100000 $\text{l}_{\text{Feed}}/\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}$ nur gering abnimmt, während sich die Formaldehydselektivitäten zwischen 10–15 Mol-% bewegen. Beim einmaligen Durchgang des Feeds durch die Katalysatorschüttung werden bei optimierten Reaktionsbedingungen Raumzeitausbeuten an Formaldehyd erzielt, die mindestens 50% höher sind, als die bisher an den bekannten Übergangsmetalloxidkatalysatoren erreicht wurden.

Für die Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Formaldehydsynthese in Bezug auf die Erzielung möglichst hoher Raumzeitausbeuten an Formaldehyd unter Anwendung der hier beschriebenen Katalysatoren ist es notwendig, Gaszusammensetzung, Belastung und Reaktionstemperatur so aufeinander abzustimmen, daß der Sauerstoffumsatz unter 70% bleibt.

Zu geringe Konzentrationen an Restsauerstoff führen zu

reversiblen Katalysatorschädigungen, vermutlich durch ein ungünstiges $\text{V}^{\text{IV}} : \text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis. Durch Zusatz von Wasserdampf zum Feed kann die Raumzeitausbeute an Formaldehyd erhöht werden, wobei gleichzeitig auch eine geringe Menge Methanol erhalten wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Katalysator zur Herstellung von Formaldehyd aus Methan in der Gasphase, bestehend aus mesoporösem Siliciumdioxid mit Poren von 2–4 nm und mit einer Oberfläche von $>500 \text{ m}^2/\text{g}$, promotiert mit hochdispersen oxidischen Spezies des 4- bis 5-wertigen Vanadiums und hergestellt durch Beladen des Siliciumdioxidträgers mit Lösungen thermisch-oxidativ rückstandsfrei zu dispersen Vanadiumoxiden abbaubaren Vanadiumverbindungen, wie z. B. Vanadyloxalat, Ammoniumvanadat, Vanadiumacetylacetonat usw. bei 10 bis 90°C; Entfernung des Lösungsmittels; stufenweise Temperaturerhöhung auf 500 bis 700°C zum thermisch oxidativen Abbau der Vanadiumverbindungen; Halten bei dieser Temperatur für 5 bis 20 Stunden; und Konditionieren des vier- und fünf-wertige Vanadiumspezies im Molverhältnis 1 : 2 bis 1 : 10 enthaltenden, calcinierten Katalysators unter Feed (Methan/Luftgemisch) bis 600°C; Halten bei dieser Temperatur für 0,5 bis 2 Stunden; und Erhöhen der Temperatur auf Reaktionstemperatur.

BEISPIELE

1. Herstellung eines mit 2,8 Masse-% Vanadium beladenen Katalysators unter Verwendung eines Si-MCM-41-Trägers und von NH_4VO_3 als Precursor

Zur Präparation wurde ein Si-MCM-41 mit einem Porenvolumen von $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, einer Porengrößenverteilung im Bereich von 2,5 nm bis 4 nm mit einem Maximum bei 3 nm Porendurchmesser und einer spezifischen Oberfläche $S_{\text{BET}} = 810 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt, dessen Herstellung ausführlich in Solid State Ionics 101 (1997) 271 von H. Landmesser und H. Kosslick beschrieben wurde. Die strukturellen Daten wurden in üblicher Weise aus der Messung der Adsorptionsisotherme für Stickstoff ermittelt.

In eine 70°C heiße Lösung von 0,965 g NH_4VO_3 in 100 ml H_2O in einem 500 ml-Kolben wurden 15 g des Si-MCM-41 gegeben. An einem Rotationsverdampfer wurde zunächst durch kurzes Evakuieren die Luft aus dem Porensystem entfernt. Nach einstündigem Drehen des Kolbens an einem Rotationsverdampfer bei 50°C wurde durch Anlegen von Vakuum die Suspension eingeeengt, wobei zur Vermeidung von Siedeverzügen ein Luftstrom eingeleitet wurde. Nach ca. 5 h wurde ein festes Produkt erhalten, das nach Zerkleinern im Mörtel 8 h lang bei 120 h im Trockenschrank getrocknet wurde. Anschließend wurde das Material in Temperaturstufen von 100 Grad von jeweils 1 h bis auf 600°C unter Luft aufgeheizt und bei 600°C bis zu einer Gesamtzeit von 16 h calciniert. Das erhaltene Produkt war zunächst weiß, beim Stehen an Luft wurde es gelb. Die spezifische Oberfläche des Katalysators betrug $680 \text{ m}^2/\text{g}$. Mittels potentiometrischer Titration wurde die Anteile von V^{IV} bzw. V^{V} zu 27% bzw. 73% bestimmt. Zum Einsatz wurde der Katalysator mit einer Tablettenpresse verpreßt, anschließend zu Splitt zerkleinert und zu einer Kornfraktion von 0,8 mm bis 1,25 mm ausgesiebt.

2. Herstellung eines mit 2,8 Masse-% Vanadium beladenen Katalysators unter Verwendung eines Si-MCM-48-Trägers und von NH_4VO_3 als Precursor

Zur Herstellung dieses Katalysators wurde ein Si-MCM-48 als Träger eingesetzt, dessen Präparationsweise von H.

Kosslick et al. in J. Catal. 176 (1998) 102 näher beschrieben wurde. Die Beladung mit ca. 5 Masse-% Vanadium erfolgte in gleicher Weise wie im Beispiel 1. Der Träger hatte eine spezifische Oberfläche (S_{BET}) von ca. 900 m²/g, das Maximum der Porengrößenverteilung lag bei einem Porendurchmesser von 3 nm. Der Vanadiumgehalt der Probe wurde zu 2,6 Masse-% bestimmt. Die spezifische Oberfläche des Katalysators betrug 680 m²/g. Aus dem Wasserstoffverbrauch der temperaturprogrammierten Reduktion ergab sich eine Konzentration an V^{IV}-Spezies von 54 µmol/g bzw. an V^V-Spezies von 457 µmol/g.

3. Herstellung eines mit 2,8 Masse-% Vanadium beladenen Katalysators unter Verwendung eines MCM-41-Trägers und Vanadyloxalat als Precursor

Die Präparation erfolgte analog Beispiel 1, wobei für die Beladung von 8,4 g MCM-41 eine Lösung von 1,13 g VO(C₂O₄) · 5H₂O in 150 ml H₂O verwendet wurde. Der Vanadiumgehalt des Katalysators entsprach 2,5 Masse-%, die potentiometrische Titration ergab V^{IV}/V^V = 0,31. Die spezifische Oberfläche des Katalysators betrug 680 m²/g, das kumulative Porenvolumen betrug 0,64 cm³/g, das Maximum der Porengrößenverteilung lag bei ca. 3 nm.

4. Formaldehydsynthese mit dem nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator

4a) Zur katalytischen Testung wurden 50 mg Katalysatorsplitt eingesetzt. Mit einem Feedstrom von 7,9 l/h CH₄ und 1,4 l/h O₂ und 5,6 l/h N₂ wurde bei einer Reaktionstemperatur von 630°C und Normaldruck eine Raumzeitausbeute an Formaldehyd STY = 1,93 kg/kg_{Kat} · h erhalten mit einer Selektivität von ca. 15 Mol%, wobei die unerwünschte CO_x Bildung sich aufteilt zu 90% CO und 10% CO₂. Der Sauerstoffverbrauch blieb dabei unter 55%.

4b) Zur katalytischen Testung wurde 0,15 ml (50 mg) des Katalysators nach Beispiel 1 in physikalischer Mischung mit einem gleichen Volumen an Quarzsplitt (zur Verbesserung der Wärme- und Stofftransportverhältnisse) eingesetzt. Mit einem Feedstrom von 5 l/h CH₄ und 4,4 l/h Luft wurde bei einer Reaktionstemperatur von 620°C und Normaldruck eine Raumzeitausbeute an Formaldehyd STY = 2,05 kg/kg_{Kat} · h erhalten mit einer Selektivität von ca. 18 Mol%, wobei die unerwünschte CO_x Bildung sich aufteilt zu 89% CO und 11% CO₂. Der Sauerstoffumsatz blieb dabei unter 70%.

5. Formaldehydsynthese mit dem nach Beispiel 3 hergestellten Katalysator

Zur katalytischen Testung wurden 50 mg Katalysatorsplitt (0,15 ml) vermischt mit einem gleichen Volumen Quarzsplitt eingesetzt. Mit einem Feedstrom von 7,9 l/h CH₄ und 7 l Luft wurde bei einer Reaktionstemperatur von 623°C und Normaldruck eine Raumzeitausbeute an Formaldehyd STY = 1,90 kg/kg_{Kat} · h erhalten mit einer Selektivität von ca. 22 Mol%, wobei die unerwünschte CO_x-Bildung sich aufteilt zu 94% CO und 6% CO₂. Der Sauerstoffumsatz blieb dabei unter 40%.

6. Formaldehydsynthese mit dem nach Beispiel 2 hergestellten Katalysator

Zur katalytischen Testung wurden 0,15 mg Katalysatorsplitt (0,15 ml) vermischt mit einem gleichen Volumen

Quarzsplitt eingesetzt. Mit einem Feedstrom von 7,9 l/h CH₄ und 7 l Luft wurde bei einer Reaktionstemperatur von 625°C und Normaldruck eine Raumzeitausbeute an Formaldehyd STY = 1,88 kg/kg_{Kat} · h erhalten mit einer Selektivität von ca. 26 Mol%, wobei die unerwünschte CO_x-Bildung sich aufteilt zu 93% CO und 7% CO₂.

7. Formaldehydsynthese mit dem nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator unter Zusatz von Wasserdampf zum Feed

Zur katalytischen Testung wurden 50 mg Katalysatorsplitt vermischt mit 0,15 ml Quarzsplitt eingesetzt. Einem Feedstrom von 7 l/h CH₄ und 6,1 l/h Luft wurden 1,8 l/h H₂O-Dampf bzw. 1,8 l N₂ zur Einhaltung gleicher Verweilzeit hinzugefügt. Wenn der zugesetzte 1% durch H₂O-Dampf ersetzt wurde bei einer Reaktionstemperatur von 628°C wurde eine Steigerung der Raumzeitausbeute an Formaldehyd von 1,75 kg/kg_{Kat} · h auf 2,20 kg/kg_{Kat} · h erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methan in der Gasphase, **dadurch gekennzeichnet** daß man Methan mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators bei einem CH₄ : O₂-Verhältnis von 12, 5 bis 5, einer Temperatur von 580°C bis 680°C, einem Druck von 100 kPa bis 300 kPa und Belastungen von 90000 bis 300000 l/kg_{Kat} · h umsetzt, wobei der Katalysator ein mesoporöses Siliziumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche $S_{\text{BET}} > 500$ m²/g darstellt, das mit hochdispersen oxidischen Spezies des 4- und 5-wertigen Vanadiums promotiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die eingesetzten Katalysatoren bevorzugt spezifisches Oberflächen $S_{\text{BET}} > 650$ m²/g in einem uniformen mesoporösen Porensystem haben und die bevorzugten V-Beladungen im Bereich von 1, 5 bis 4-Masse-% liegen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei die Gasbelastung und -zusammensetzung, der Druck sowie die optimale Reaktionstemperatur so abgestimmt werden, daß der im Feed zugesetzte Sauerstoff in der Methanumsetzung nur bis zu 70% verbraucht wird.

4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, wobei dem Feed Wasserdampf bis zu einem Gehalt von 40 Vol.%, vorzugsweise bis zu 15 Vol.%, zur Erhöhung der Raumzeitausbeute zugesetzt wird.

5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1-4, wobei als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft eingesetzt wird.